
CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Chemical formula: A compound expressed with AB_x , however A MnCoMoCrNbVCuFeNiCoTiWZrTa and Re (rare earth element) from -- it is one sort or two sorts or more of elements chosen from a group which changes and B They are one sort or two sorts or more of elements chosen from Si and Si and C germanium Sn Pb aluminum and a group that comprises P And an alloy of a presentation which constitutes a compound which is $1.7 \leq X \leq 2.3$ It dissolves at temperature of a before [from liquidus temperature in a phase equilibrium diagram of this compound / liquidus temperature + 500 °C] A manufacturing method of a negative pole material for lithium ion secondary batteries performing heat treatment which is heated again and held at temperature not more than solidus-line - 10 °C after making it solidify with a cooling rate at not less than 100 °C/sec and cooling to temperature below the solidus line.

[Claim 2] A manufacturing method of the negative pole material for lithium ion secondary batteries according to claim 1 which performs said coagulation with an atomizing method a chill roll method or a rotational electrode process.

[Claim 3] Chemical formula: A compound expressed with AB_x , however A MnCoMoCrNbVCuFeNiCoTiWZrTa and Re (rare earth element) from -- it is one sort or two sorts or more of elements chosen from a group which changes and B They are one sort or two sorts or more of elements chosen from Si and Si and C germanium Sn Pb aluminum and a group that comprises P And a manufacturing method of a negative pole material for lithium ion secondary batteries performing heat treatment held at temperature not more than solidus-line - 10 °C after mixing a metal simple substance or after alloy powder which constitutes a compound which is $1.7 \leq X \leq 2.3$ and making the compound concerned generate using the mechanical alloying method.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the negative pole material for lithium ion secondary batteries.

Service capacity is high in more detail and it is related with the manufacturing method of the negative pole material for lithium ion batteries which is excellent in a cycle characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development of the rechargeable battery of new modelssuch as nickel-hydrogen cell and a lithium ion battery prospers with the spread of portable small electrical and electric equipment. It is a cell which a lithium ion battery uses lithium as negative electrode active material and uses a nonaqueous solvent for an electrolysis solution in such a rechargeable battery.

[0003] Since lithium is very a less noble metal and high tension can be taken out and it becomes a cell with a high energy density the lithium ion battery has already been used for the present large quantity as a primary cell.

Therefore using a lithium ion battery also as a rechargeable battery is expected.

[0004] However if metal lithium is applied to a rechargeable battery in order for lithium to grow in the shape of a dendrite to penetrate the separator which is an insulator from a negative electrode and to connect with an anode too hastily by repetition of charge and discharge there was a fault that the cycle life of a repetition of charge and discharge was short.

[0005] As one means to solve the problem of a rechargeable battery of having used such metal lithium for negative electrode active material Carbonaceous material which can do occlusion and discharge of a lithium ion (example: natural graphite, artificial graphite, petroleum coke, a resin baking body, carbon

fiberpyrolytic carbon carbon black a mesophase microsphere bulk mesophase etc.) Using as a negative pole material was proposed. For example JP57-208079A JP4-115458Aa 5-234584 gazette 5-307958 gazette etc.

[0006] With the lithium ion secondary battery which constituted the negative electrode from this carbonaceous material the reaction in the negative electrode at the time of charge and discharge is a lithium ion. (Li⁺) Carbon (black lead) It only goes in and out between layers. That is at the time of charge it is occlusion to the carbonaceous material of the negative electrode which the electron was sent into the carbonaceous material of the negative electrode carbon was charged in negative and the lithium ion by which occlusion was carried out to the anode *** and was charged in negative. (intercalation) It is carried out. On the contrary the lithium ion by which occlusion was carried out to the carbonaceous material of the negative electrode at the time of discharge ****s. (deintercalation) It carries out and occlusion is carried out to an anode. A deposit with the negative electrode of metal lithium can be prevented by using such a mechanism and the problem of negative-electrode degradation by the deposit of a dendrite can be avoided.

[0007] However with the lithium ion secondary battery used for the negative electrode the above carbonaceous materials. Since there are few occlusion of the lithium ion in a negative electrode and burst size the thing of the graphite material of high crystallinity with a large occlusion amount of a lithium ion in service capacity being small from the beginning Even if initial service capacity is high it is the structure (graphite structure) of carbonaceous gradually by repetition of charge and discharge. Degradation and disassembly of the solvent in nonaqueous electrolyte take place and it is the coulomb efficiency [(service capacity/charging capacity) x 100 <%>] of 1 cycle eye. In order to fall extremely there was a fault of consuming excessive quantity of electricity. Since expansion and contraction of the lattice body product by receipts and payments of a lithium ion were performed repeatedly the crack produced the thing of high crystallinity in the negative pole material and there was a fault that the cycle

characteristic as a cell was not excellent.

[0008]The method of using an intermetallic compound for the host material of a lithium ion instead of this carbon material was recently proposed.

FeSi₂YSi₂MoSi₂etc. are mentioned to these intermetallic compoundsIt improvedso that service capacity exceeded theoretical capacity 372 mAh/g which a black lead system carbon material has by using theseand the coulomb efficiency of 1 cycle eye improved because the irreversible capacity produced by the reaction of an electrolysis solution falls. Refer to JP7-240201AJP5-159780Aand JP9-63651A.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the negative pole material for lithium ion secondary batteries which was further excellent in the coulomb efficiency of service capacity and 1 cycle eye.

[0010]

[Means for Solving the Problem]Herewhen producing a charge of lithium ion secondary battery material herehere this invention persons were uniform and found out that a negative pole material for lithium ion secondary batteries which was excellent in coulomb efficiency of service capacity and 1 cycle eye was obtained as a result by manufacturing material near single phase.

[0011]That iseven if it passes through a process of dissolving and casting simple substance metal of a predetermined presentation even if it iswhen using the conventional intermetallic compounda single intermetallic compound with the above presentations is not obtained. With these presentation alloysmany phases are revealed in an alloy at the time of coagulation cooling. That isit is not obtained as single phase.

[0012]For exampleif NiSi₂ is mentioned as an examplean alloy of a presentation of NiSi₂ will be dissolvedif it solidifies with a cooling rate at 30 °/sec from a molten statea primary phase of Si is revealedand will grow and the composition phase will be in the three-phase-circuit mixed state of NiSi₂Siand NiSi. When a

NiSi phase is mixing and sites which store lithium compared with a time of being NiSi₂ phase single phase decrease in number service capacity decreases. When Si deposits in order for lithium to react to Si and to generate a LiSi alloy irreversible capacity becomes large and coulomb efficiency decreases sharply.

[0013] It heat-treats in order to uniform an alloy which consists of these compound phases [like] and heat treatment of 100 hours or more is needed** is seen industrially and it is disadvantageous. If FeSi₂ is furthermore taken for an example in the usual production means α -FeSi₂ made into the purpose is not obtained but it will be in β -FeSi₂ and a mixed phase state of a FeSi phase.

[0014] Thus when making the above-mentioned silicide generate a single compound is not obtained by a method of the usual dissolution -> casting. This invention is a chemical formula here. : A compound expressed with AB_x is comprised A composition phase is the single phase of AB₂ and A MnCoMoCrNbVCuFenickelWTiZrTa and Re (rare earth element) from -- one or more sorts of elements chosen from a group which changes. B uses Si as an essential element and is a manufacturing method of a negative pole material for lithium ion secondary batteries which are SiCgermaniumSnPbaluminum one or more sorts of elements chosen from a group which comprises P and $1.7 \leq X \leq 2.3$.

[0015] Namely, in order to manufacture this negative pole material for lithium ion secondary batteries Melt obtained by making into a perfect molten state substantially an alloy of a presentation which constitutes the above-mentioned compound is held at temperature between liquidus temperature + 500 °C from liquidus temperature in a phase equilibrium diagram of the compound concerned After making it solidify with a cooling rate of not less than 100 °C/sec and cooling even to temperature below the solidus line a negative pole material for lithium ion secondary batteries in which homogeneity and a composition phase comprise AB₂ single phase by performing heat treatment which is heated again and held at temperature not more than solidus-line - 10 °C is obtained.

[0016] As a casting method which realizes such a coagulation speed and an atomizing method a chill roll method a rotational electrode process etc. are suitable. First -- as the material for becoming a host of a lithium ion -- MnCoMoCrNbVCuFeNiCoNiWTiZrTa and Re (rare earth element) from -- silicide of one sort or two sorts or more of elements chosen from a group which changes is excellent. These absorb a lithium ion and have a site to store. A lithium storage site is extended and it may be made to make movement of a lithium ion smooth by replacing a site of Si by C germanium Sn Pb aluminum and at least one sort of elements of P. However by heat-treating by enlarging a cooling rate at the time of coagulation for producing these alloys as a design it is uniform and as a result an alloy which is single phase is obtained. The further high capacity-ization has also been checked not only as improvement in high-capacity-izing and coulomb efficiency by haplosis but as a synergistic effect.

[0017] Although this cause is not clear a crystal grain diameter becomes small according to a rapid cooling effect and it is thought that it is for a site which lithium stores also in a grain boundary to produce. It is thought that degradation of a cycle which originates in expansion of a lattice body product with absorption and discharge of lithium because there is much grain boundary can also be pressed down.

[0018] Apart from a process of rapid solidification -> heat treatment even if it used the mechanical alloying method it found out that an alloy which are homogeneity and single phase was obtained. If mechanical alloying is continued for a long time single phase of presentation metal will be mixed uniformly and moreover the particle diameter will become very detailed. While a lattice strain accumulated when heat treatment was added to this at temperature not more than solidus-line-10 ** is opened wide in order that an alloy element may cause diffusion it becomes a uniform single phase alloy by short-time heat treatment comparatively. Improvement in high-capacity-izing and coulomb efficiency by haplosis same as the above was obtained also by this method.

[0019] According to this invention a negative pole material for lithium ion

secondary batteries service capacity and whose coulomb efficiency of 1 cycle eye and cycle characteristic improved is obtained by producing a single phase alloy in this way.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter it explains in more detail about this invention. First the alloy of this invention is described about the reason limited as mentioned above. The alloy concerning this invention is a compound described by chemical formula: AB_xA site -- MnCoMoCrNbVCuFenickelWTiZrTa and Re (rare earth element) from -- at least one sort chosen from the group which changes and B site are based on what is Si. That is Si site of the above-mentioned silicide may be replaced by at least one sort of CgermaniumSnPbaluminum and P.

[0021] As mentioned above the above-mentioned silicide is a compound which has a site which stores a lithium ion and absorbs a lithium ion at the time of charge in which the reaction which emits a lithium ion at the time of discharge occurs reversibly and which can operate as a negative pole material.

[0022] At this time it is an X value of AB_x . It is referred to as $1.7 \leq X \leq 2.3$. At the time of $X = 2$ it sees from a phase equilibrium diagram except Mn and with 2 element-system alloy of CoMoVCuFenickelWTiZrTa and Si since it is a line compound a presentation alloy does not have a dissolution region. moreover -- although it has less than 1% of dissolution region around the presentation of AB_2 when Cr and Pr occupy A site -- $X = 2$ -- an intermetallic compound is generated very much only on the outskirts. Since it has a dissolution region around $Si = 1.75$ when A site is Mn 2 element-system alloy can also generate a single-phase intermetallic compound or more by 1.7. Since Ce and Nd have a several percent dissolution region similarly a single-phase intermetallic compound can be generated in a wide composition range. That is CoMoNbVCuFenickelWTiZrTaCr and Pr do not become a single-phase intermetallic compound with 2 element-system alloy except $X = 2$. However when 2 element-system alloy without a dissolution region also adds the 3rd element it becomes possible to use single phase in the range of $AB_{1.7} - AB_{2.3}$ with a

dissolution region.

[0023] Although it becomes a mixed phase of NiSi_2 and NiSi after heat treatment for example at the time of $\text{NiSi}_{1.8}$, the dissolution and casting process which does not use the above rapid solidification (it usually abbreviates to a solution process below) compares the rate of AB_2 becomes very large and it comprises parenchyma top AB_2 single phase and has the effect that the fall of the capacity by AB phase is pressed down to the minimum. If it is in this invention it claims "A composition phase is AB_2 single phase" also including this case.

[0024] However X is 1.7. The following or when larger than 2.3 haptosis becomes impossible and service capacity becomes small when it uses as a negative pole material for lithium ion batteries. This tendency is the same even if the element which occupies A site is a simple substance of Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Nb, V, Cr, and W or a substitution solid solution which consists of the above-mentioned element. This tendency is the same even if the element which occupies B site is a substitution solid solution of Si by Ge or C, germanium, Sn, Pb, aluminum, and P.

[0025] When these elements accomplish the substitution solid solution of Si, the composition ratio in particular does not limit but as for the rate of C of B site, germanium, Sn, Pb, aluminum, and P when these are set to $\text{MSi:M}=1:0.2 - 1:0$ are preferred.

[0026] After such a negative-electrode metallic material for lithium ion secondary batteries concerning this invention dissolves substantially the suitable supply source of each alloy composing element simultaneously in a fusion furnace etc., it can be manufactured from a melt state by the arbitrary methods in which the coagulation by quenching with the cooling rate more than $100^\circ\text{C}/\text{sec}$ is possible.

[0027] The dissolution can be performed in inactive gas or a vacuum by suitable methods such as arc melting, the plasma dissolution, high-frequency induction heating, and resistance heating. At this time, the molten metal needs to be in the perfect melt state substantially. When it melts and the remainder exists, a possibility of stopping becoming that for which a uniform alloy is not only obtained but alloy composition across the whole is high.

[0028]The coagulation of the obtained melt A gas atomizing methodan oil atomizing methoda water atomizing methodWhat is necessary is just to carry out by the arbitrary ways the cooling rate more than 100 °/sec(s)such as cast to the mold which brings about the effect of rapid solidification with the cast to a rotational electrode processcongruence chill roll methodsingle chill roll methodand rotating-drum topwater coolingetc.is realizable.

[0029]When the cooling rate at the time of the coagulation from melt is less than 100 °/secand the crystal grain diameter of the generation phase to reveal becomes large and homogenizes by next heat treatmentvery long time is needed and it becomes disadvantageous industrially.

[0030]Since the cooling rates at the time of coagulation differit is necessary to cast near the liquidus line to obtain in the state with casting of a better alloyand to gather the speed of the moment of passing the liquidus lineaccording to the difference in this solidifying method. Thereforeit is liquidus temperature when a cooling rate is large. Although rapid cooling effect also with sufficient ***** is acquired at the temperature of the about [500 °] upper partwhen the cooling rate at the time of coagulation is a 100 °/sec gradeit is necessary to cast at the temperature about right above [liquidus temperature]. Of courseby 100 °/secalso casting from the state of liquidus temperature+500 °since a rapid cooling effect is usually acquired rather than a solution processin the haplosis by heat treatmenta cooling rate becomes comparatively easy.

[0031]Although a 1×10^5 °/sec grade has the largest cooling rate at a chill roll methodAt this timeit may **** at the temperature about liquidus temperature+500 °and since atomizing methods are 1×10^3 - 1×10^4 °/seca below liquidus temperature+200 ° grade is the desirable degree of *****In the case of the cooling rate of 100 °/sec so that according to casting to a water cooling moldthe liquidus temperature of about +50 ° or less is preferred.

[0032]As the negative-electrode metallic material for lithium ion secondary batteries concerning this invention was shown aboveafter rapid solidification is polyphase dissociating. Since rapid solidification is carried outthe lattice strain by

quenching may occur. For this reason a crystalline lattice will be distorted. Distortion will exist also in the site where lithium is stored between lattices. The occlusion of the lithium cannot fully be carried out and predetermined charging capacity may not be obtained. For these reasons it is necessary to heat-treat in order to carry out homogenization and lattice strain removal. This heat treatment can be performed by heat treatment in inactive gas or a vacuum. However it is necessary to perform these heat treatments below at solidus-line-10 °C [of an intermetallic compound] temperature. If this temperature is exceeded once the intermetallic compound which quenched will dissolve since annealing will be carried out a rapid cooling effect may not only no longer be acquired but it may carry out polyphase separation further.

[0033] If it is the temperature of less than solidus temperature theoretically a rapid cooling effect is maintainable but it is considered to be good to carry out to homogenization at the temperature not more than solidus-line-10 °C substantially from the accuracy of control of a heat treating furnace. Naturally although this temperature changes with alloy composition it can ask for these easily using thermal analysis apparatus such as DTA. If it considers that the temperature for opening the lattice strain produced by rapid solidification is required in the state with more than practical 500 °C -- the temperature with such preferred heat treatment temperature -- 500 °C - solidus temperature-10 °C is 500 °C - solidus temperature-50 °C more preferably. As time exceeds it is better but is considered from an economical field and is 4 to 10 hours preferably.

[0034] It exists as a merit that heat treatment temperature is low and can be managed with the method of using rapid solidification and also using mechanical alloying. In mechanical alloying after throwing in the powder of a stainless steel ball and a presentation alloy or the powder of a composing element in containers such as a ball mill uniformly and a compound with a fine crystal grain diameter are producible by filling a container with inactive gas or using a vacuum and rotating a container for a long time. The powder obtained by these techniques has a lattice strain like the alloy obtained by the above-mentioned

rapid solidification. And the distortion is very large compared with the former.

[0035] Therefore while the lattice strain accumulated when heat treatment was added to this is opened wide in order that an alloy element may cause diffusion it becomes a uniform single phase alloy by short-time heat treatment comparatively. Less than solidus-line-10 ° is required for heat treatment temperature like the above. desirable -- the above -- the same -- 500 ° - solidus temperature-it is 500 ° - solidus temperature-50 ° more preferably 10 ° for uniformity as time elapses it is better but it thinks from an economical field and about 3 to 6 hours is preferred.

[0036] Manufacture of the negative electrode from the negative-electrode metallic material for lithium ion secondary batteries of this invention can be given to the contractor concerned by the well-known method. For example if required in an inert atmosphere will grind and disintegration of the intermetallic compound of this invention will be carried out After mixing the obtained powder with binders such as PVDF, PMMA and PTFE and dissolving a binder by NMP, DMF etc. if required it will fully stir using a homogenizer a glass bead etc. and will be considered as paste state. This paste is applied to base material such as rolled copper foil and copper foil which electrolyzed the surface and after drying a negative electrode can be manufactured by giving a press.

[0037] As for the weight ratio of the binder to mix about 5 to 10 % of the weight is preferred from the mechanical strength of a negative electrode or a viewpoint of an electrode characteristic. A base material in particular may not be limited to copper foil either and things such as thin foils such as copper, stainless steel and nickel sheet of net shape and a punching plate may be sufficient as it.

[0038] A powdered maximum droplet size will govern the thickness of an electrode when manufacturing such a negative electrode. The thickness of an electrode is so good that it is thin and can enlarge the gross area of the battery active material contained in a cell. As for powder it is more preferred than this that it is below 100 μm. If powder is fine a reaction surface product increases and it can contribute to a rate characteristic improvement but on the other hand if too fine the description on the surface of powder will change by oxidation etc. a lithium

ion becomes difficult to invade therefore it has an adverse effect on a rate characteristic charge and discharge efficiency etc. therefore the particle diameter of desirable powder -- 5 - 100 μm -- it is 10-55 micrometers more preferably.

[0039] The intermetallic compound of this invention is what is used for the negative electrode for lithium ion secondary batteries. There is no restriction in particular in the shape of the lithium ion secondary battery etc. a volume cell type and a square shape are begun and a coin type and a sheet type cell are also available and if it is a cell of composition so that a negative electrode, an anode, a separator, an electrolysis solution, and an electrolyte may be included as basic structure it can be used satisfactorily.

[0040] By the way, although the intermetallic compound concerning this invention can be suitably combined with positive active material and an organic solvent system electrolyte and can be used, such organic solvent system electrolytes or positive active material will not restrict in particular this if it can usually use for a lithium ion secondary battery.

[0041] As positive active material, it is lithium containing transition metal oxide $\text{LiM}(1) \text{M}[\text{ }_{1-x}] (2) \text{xO}_2$ (among a formula) for example. X is a numerical value of the range of $0 <= X <= 1$ and M in a formula (1) and M (2) express a transition metal (Ba, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Ti, V, Fe, Zn, Al, In, Sn) it consists of at least one kind of Sn, Sc, and Y -- or $\text{LiM}(1) \text{M}[\text{ }_{2y}] (2) \text{yO}_4$ (among a formula) Y is a numerical value of the range of $0 <= Y <= 1$ and M in a formula (1) and M (2) express a transition metal (Ba, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Ti, V, Fe, Zn, Al, In, Sn) it consists of at least one sort of Sn, Sc, and Y -- a transition metal chalcogen, Vanadium oxide (V_2O_5), V_2O_4 , V_3O_5 etc. Conjugated system polymer and Chevrel phase compound using V_2O_4 , V_3O_5 etc. and its Li compounds, niobium oxide, and its Li compounds and an organic conductive substance or activated carbon, activated carbon fiber etc. can be used.

[0042] Production of an anode can also be performed to a person skilled in the art by the well-known method. Although binders such as PVDF and PTFE are used as well as a negative electrode, since a positive pole substance does not have

conductivity it throws in solvent such as NMP a thing with the conductivity of acetylene black Ketchen black etc. mixing and after that and makes them paste state. It can be pasted up on the base material of electrode active material such as aluminum foil by doctor blade method the roll molding method etc. and it can be considered as an electrode by pressing.

[0043] As an organic solvent in an organic solvent system electrolyte Although not restricted in particular for example Propylene carbonate Ethylene carbonate ethyl methyl carbonate dimethyl carbonate Diethyl carbonate methyl propionate methyl acetate methyl formate 1,2-dimethoxyethane and 1,2-diethoxyethane gamma-butyrolactam 1,3-dioxolane and 4-methyl-1,3-dioxolane anisole NN-dimethylformamide diethyl ether sulfolane methyl sulfolane Acetonitrile chloronitrile propionitrile trimethyl borate Silicic acid tetramethyl nitromethane dimethyl formamide N-methyl pyrrolidone Ethyl acetate methyl acetate methyl formate trimethyl acetate Nitrobenzene benzoyl chloride benzoyl bromide tetrahydrothiophene The compound containing aromatic ring such as a tetrahydrofuran 2-methyl tetrahydrofuran dimethyl sulfoxide ethylene glycol thiophene and pyridine can be independent or two or more kinds of mixed solvents can be used.

[0044] Each what are more publicly known than before as an electrolyte can be used For example LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NA}$ kind or two sorts or more of mixtures can be used among lithium salts such as $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiClLiBr and LiI .

[0045] On the other hand a separator plays a role of an insulator installed between the above-mentioned anode and negative electrode. In addition since it contributes also to maintenance of an electrolysis solution greatly porous bodies such as polypropylene polyethylene or the both mixed cloth and a glass filter are used. Use of a solid electrolyte a polymer electrolyte etc. is also possible.

[0046]

[Example] Next an example shows the concrete operation effect of this invention. Hereafter unless it describes in particular % of the weight is expressed "%."

First several sorts of alloys were produced as the alloy and comparative example of the presentation included in this invention. The presentation of the alloy was shown in Table 1 and 2.

[0047] After sample production produced the alloy for the predetermined ingredient using the atomizing method it used the sieve for 53-15 micrometers and classified the obtained powder in them. It hits producing a sample and is the degree of *****. (temperature held by a perfect molten state) It unified by liquidus temperature +200 °. Heat treatment temperature was unified into solidus temperature -50 ° temperature.

[0048] Next in order to see the influence of a process the solution process other than the three methods of a single chill roll method and a rotational electrode process was usually used as a comparative example as sample adjustment by the gas atomizing method and a chill roll method as a representative of an atomizing method and sample production was performed.

[0049] After the chill roll method and the rotational electrode process ground the obtained powder or ribbon base ingot by impact crushing they used the sieve for the particle size of 53-15 micrometers and classified the obtained powder in it.

[0050] The mold which can be estimated if the distance between the secondary arms of the dendrite of the ingot obtained by the thing which were performed as a comparative example and for which a solution process usually casts an aluminum-4% Cu alloy is measured and it has a cooling rate at 30 °/sec is used. The grinding classification was performed for the ingot like production and the above-mentioned ingot by slushing into this mold from a molten metal state. In each dissolving method the degree of ***** and heat treatment temperature were performed as shown in Table 3. Each liquidus temperature was $FeSi_{1.7}=1290$ °, $FeSi_2=1212$ °, $NiSi_{1.7}=1055$ ° and $NiSi_2=1135$ °. The time of heat treatment was unified in 10 hours.

[0051] Finally in order to see the influence of heat treatment the sample adjustment by the gas atomizing method and a chill roll method adjusted heat treatment temperature to each sample usually produced using a solution process as a

single chill roll method and a comparative example like the above. The result is shown in Table 4.

[0052] It heat-treated also to the powder produced by the mechanical alloying method. Each solidus temperature was $\text{FeSi}_{1.7}=982$ °C, $\text{FeSi}_2=937$ °C, $\text{NiSi}_{1.7}$ and $\text{NiSi}_2=966$ °C. The time of heat treatment was unified like the above in 10 hours.

[0053] The result of having performed identification of the generation phase using the powder X diffraction is shown in Table 5. In an actual manufacturing process, phases other than AB equality AB_2 may deposit by the variation in unavoidable manufacturing conditions by the grade which does not interfere. In the example of this invention, when what has the highest intensity among the peaks originating in compounds other than AB_2 phase was less than 5% of value of what has the highest intensity among the peaks originating in the compound of AB_2 phase, it was dealt with as AB_2 phase single phase. According to this, with a solution process, also with the presentation of AB_2 , usually AB phase AB_2 phase. When each sample produced with the atomizing method, the chill roll method and the rotational electrode process heat-treated to the B phase having deposited and polyphase separation having taken place, phase separation was not carried out, however, when heat treatment temperature was the temperature of solidus temperature—more than 10 °C—the re-deposit took place and the thing of the presentation of AB_2 became a polyphase alloy. The same effect was acquired by heat treatment also to the sample produced by the mechanical alloying method. By such a method, all the alloys can check a generation phase.

[0054] The above test result is shown in Tables 1-5. To be sure, also from these results, it is a chemical formula: With the compound expressed with AB_X , A MnCoCrNbVCuFeNiCeLaTiZrTa and Re (rare earth element) from — it being the element chosen from the group which changes at least one sort and it is an intermetallic compound which is $1.7 \leq X \leq 2.33$ among what is constituted by B's using Si as an essential element and the element chosen from C (germanium, Sn, Pb, aluminum) and the group that comprises P one or more sorts replacing this in part. Use a perfect molten state substantially at the time of the

dissolution and it dissolves and holds at the temperature between liquidus temperature +500 °C from the liquidus temperature in a phase equilibrium diagram. Subsequently, after solidifying with the cooling rate more than 100 °C/sec and cooling to the temperature below the solidus line, it was heated again and it was checked that what performed heat treatment held at the temperature not more than solidus-line -10 °C shows the outstanding performance. The point of characterization [in / here / this example] was as follows.

[0055] a charge and discharge test and rate characteristic examination (investigation of charge and service capacity) the lithium ion secondary battery adjusted as mentioned above -- public funds -- it adding 10% to group powder and as a binder polyvinylidene fluoride. The above-mentioned polyvinylidene fluoride was dissolved by adding 10% to the intermetallic compound powders which were able to obtain N-methyl pyrrolidone. This was kneaded for about 15 minutes and the uniform slurry was produced substantially. Electrolytic copper foil with a thickness of 30 micrometers was plastered with this with the doctor blade method and the negative pole electrode was obtained by piercing in a size 13 mm in diameter using punch.

[0056] Next in order to evaluate the electrode characteristic in the single electrode of the above-mentioned electrode, the common-name trilateral type cell which used the counter electrode and used the lithium metal for the reference pole was used. It is referred to as less than 1 mm and the distance of an Luggin capillary and a negative electrode is a current density characteristic. (rate characteristic) It was considered that influence did not come out at the time of measurement. An electrolysis solution uses 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and dimethylethane and is LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) in a supporting electrolyte. It used and 1 mol dissolved to the electrolysis solution. Measurement was performed at 25 °C and atmosphere like a glove box could be maintained by the inert atmosphere and it carried out on the conditions as [whose dew point of the atmosphere is about -70 °C].

[0057] <Charging capacity and service capacity measurement> The quality

assessment as a negative pole material for lithium secondary batteries was performed using the above-mentioned trilateral type cell. By first 1 / 10C charge (conditions which become a full charge in 10 hours) It is a working pole to a reference pole. (negative electrode) It charges until potential is set to 0V and it is the same current value. (with 1/10C) It went discharge to 1.5 V. The charging capacity of 1 cycle eye at this time and service capacity were evaluated as an initial capacity value. The service capacity obtained by this evaluation considered more than 850 mAh/cc as success.

[0058] < coulomb efficiency (charge and discharge efficiency) Examination > Coulomb efficiency was searched for using the value of 1 cycle eye with the above-mentioned charge and service capacity.

Coulomb efficiency = (service capacity/charging capacity) x100 (%) Not less than 90% of coulomb efficiency was considered as success from this.

[0059] The service capacity of 10 cycle eye evaluated by which is falling to the service capacity of a <cycle-life examination> 1 cycle eye.

Cycle life = service capacity x of service capacity / 1 cycle eye of 10 cycle eye 100 (%) considered not less than 90% as success.

[0060]

[Table 1-1]

[0061]

[Table 1-2]

[0062]

[Table 2]

[0063]

[Table 3]

[0064]

[Table 4]

[0065]

[Table 5]

[0066]

[Effect of the Invention]clear from the above explanation -- as -- the lithium ion secondary battery of this invention -- public funds -- if group material is usedthe performance of service capacity and coulomb efficiency can be maintainedand the lithium ion secondary battery which is further excellent in the cycle life can be obtained. Thereforethe lithium ion secondary battery which had the strong point of nickel-hydrogen cell and a nickel-Cd cell with it can be obtained.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第3277845号

(P3277845)

(45)発行日 平成14年4月22日(2002.4.22)

(24)登録日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M 4/58
	4/02	4/02 D
	4/04	4/04 A
	10/40	10/40 Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平9-120985	(73)特許権者	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成9年5月12日(1997.5.12)	(72)発明者	横江 教之 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友 金属工業株式会社内
(85)公開番号	特開平10-312904	(72)発明者	上仲 秀哉 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友 金属工業株式会社内
(43)公開日	平成10年11月24日(1998.11.24)	(72)発明者	阿部 賢 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友 金属工業株式会社内
審査請求日	平成11年11月4日(1999.11.4)	(74)代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
		審査官	天野 斉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式: AB_x で表される化合物、ただし、AがMn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe(希土類元素)から成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、Bは、Siならびに、Si、C、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である化合物を構成する組成の合金を、該化合物の平衡状態における液相線温度から液相線温度+50℃までの間の温度で溶解し、100℃/sec以上の冷却速度で凝固をさせて固相線以下の温度まで冷却した後、再び加熱して固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施すことを特徴とするリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【請求項2】 前記凝固を、アトマイズ法、ロール急冷

法、または回転電極法で行う請求項1記載のリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【請求項3】 化学式: AB_x で表される化合物、ただし、AがMn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe(希土類元素)から成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、Bは、Siならびに、Si、C、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から選んだ1種または2種以上の元素であり、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である化合物を構成する金属単体または合金粉末を混合し、メカニカルアロイング法を用いて当該化合物を生成させた後、固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施すことを特徴とするリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは放電容量が高く、サイクル特性に優れたリチウムイオン電池用負極材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯用の小型電気・電子機器の普及に伴い、Ni-水素電池やリチウムイオン電池といった新型の2次電池の開発が盛んになってきている。そのような2次電池の中でリチウムイオン電池は、リチウムを負極活物質とし、非水溶媒を電解液に用いる電池である。

【0003】リチウムが非常に卑な金属であるため、高電圧を取り出すことができ、エネルギー密度の高い電池となることから、リチウムイオン電池は1次電池としてすでに現在大量に使用されている。したがって、2次電池としてもリチウムイオン電池を利用することが期待されている。

【0004】しかし金属リチウムを2次電池に適用すると、充放電の繰り返しによって負極からリチウムがデンドライト状に成長し、絶縁体であるセパレータを貫通して正極と短絡するようになるため、充放電の繰り返しのサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0005】このような金属リチウムを負極活物質に用いた2次電池の問題点を解決する一つの手段として、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる炭素質材料（例：天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、カーボンブラック、メソフェーズ小球体、バルクメソフェーズなど）を負極材料として用いることが提案された。例えば、特開昭57-208079号公報、特開平4-115458号公報、同5-234584号公報、同5-307958号公報など。

【0006】この炭素質材料から負極を構成したリチウムイオン2次電池では、充放電時の負極での反応は、リチウムイオン (Li^+) が炭素（黒鉛）の層間に入り出すだけである。すなわち充電時には、負極の炭素質材料に電子が送り込まれて炭素は負に帯電し、正極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離して負に帯電した負極の炭素質材料に吸蔵（インターカレート）される。逆に、放電時には負極の炭素質材料に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離（デインターカレート）して、正極に吸蔵される。このような機構を用いることで金属リチウムの負極での析出を防ぐことができ、デンドライトの析出による負極劣化の問題を回避することができる。

【0007】しかし、上記のような炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン2次電池では、負極でのリチウムイオンの吸蔵、放出量が少ないために最初から放電容量が小さかったり、あるいはリチウムイオンの吸蔵量の大きい高結晶性の黒鉛質材料のものは、初期放電容量は高くても、充放電の繰り返しにより次第に炭素質の構造（黒鉛質構造）の劣化や非水電解液中の溶媒の分解が起

こって1サイクル目のクーロン効率〔放電容量/充電容量〕 $\times 100 < \%$ 〕が極端に低下するため余分な電気を消費してしまうという欠点があった。さらに、高結晶性のものはリチウムイオンの出入りによる格子体積の膨張・収縮が繰り返されるため負極材料に割れが生じ、電池としてのサイクル特性が優れないという欠点があった。

【0008】最近になって、この炭素質材料に代わって金属間化合物をリチウムイオンのホスト材料に用いる方法が提案された。これら金属間化合物には FeSi_2 、 Y_5Si_2 、 MoSi_2 などが挙げられ、これらを用いることで放電容量は黒鉛系炭素質材料のもつ理論容量372mAh/gを超えるほど向上し、電解液の反応によって生じる不可逆容量が低下することで1サイクル目のクーロン効率が向上した。特開平7-240201号公報、特開平5-159780号公報、および特開平9-63651号公報参照。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、放電容量および1サイクル目のクーロン効率がさらに優れたリチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】ここに、本発明者らは、リチウムイオン2次電池用材料を製作するとき、均一で単相に近い材料を製造することにより、結果として、放電容量・1サイクル目のクーロン効率が優れたリチウムイオン2次電池用負極材料が得られることを見出した。

【0011】すなわち、従来の金属間化合物を利用する場合にあっても、所定の組成の単体金属を溶解し、铸造する工程を経て前述のような組成をもつ単一の金属間化合物は得られることはない。これらの組成合金では凝固冷却時に多くの相が合金内に発現する。つまり、単相としては得られない。

【0012】例えば、 NiSi_2 を例に挙げると、 NiSi_2 の組成の合金を溶解し溶融状態から30℃/secの冷却速度をもって凝固していくと、Siの初晶が発現・成長し、その構成相は NiSi_2 、Si、 Ni_3Si の3相混成状態になる。 NiSi 相が混入している場合、 NiSi_2 単相のときと比べてリチウムを収納するサイトが減少することにより放電容量が減少する。また、Siが析出した時は、Siとリチウムが反応し LiSi 合金を生成するため不可逆容量が大きくなり、クーロン効率が激減する。

【0013】これらのような混合相からなる合金を均質化するために熱処理を施してを100時間以上の熱処理が必要となり、工業的に見て不利である。さらに FeSi_2 を例にとると、通常の製造手段では、目的とする αFeSi_2 が得られず βFeSi_2 と FeSi 相の混相状態となる。

【0014】このように上記硅化合物を生成させるときに通常の溶解→铸造の方法では単一の化合物が得られな

い。ここに、本発明は、化学式： AB_x で表される化合物から成り、構成相が AB_2 の単相であり、AがMn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土類元素）から成る群から選ばれた1種以上の元素、BがSiを必須元素とし、Si、C、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から選んだ1種以上の元素、そして $1.7 \leq X \leq 2.3$ である、リチウムイオン2次電池用負極材料の製造方法である。

【0015】すなわち、かかるリチウムイオン2次電池用負極材料を製造するには、上記化合物を構成する組成の合金を真鍮的に完全溶融状態にし、得られた溶融物を当該化合物の平衡状態図における液相線温度から液相線温度+500℃の間の温度で保持し、さらに100℃/sec以上の冷却速度で凝固をさせて固相線以下の温度にまで冷却した後、再び加熱して固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施すことで均一、かつ構成相が AB_2 単相から成るリチウムイオン2次電池用負極材料が得られる。

【0016】また、このような凝固速度を実現する製造方法としては、アトマイズ法、ロール急冷法、回転電極法などが適当である。まず、リチウムイオンのホストになるための材料として、Mn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土類元素）から成る群から選ばれた1種または2種以上の元素の硅化物が優れている。これらはリチウムイオンを吸収し、収納するサイトを持つものである。またSiのサイトをC、Ge、Sn、Pb、Al、Pの少なくとも1種の元素で置換することによりリチウム収納サイトを広げリチウムイオンの移動をスムーズにするようにしてもよい。しかしこれらの合金を設計通りに作製するには凝固時の冷却速度を大きくし、熱処理を施すことにより、その結果、均一かつ単相である合金が得られるのである。また、単相化による高容量化・クーロン効率の向上だけでなく、相変効果としてさらなる高容量化も確認できたのである。

【0017】この原因は明らかではないが、急冷効果により結晶粒径が小さくなり、粒界にもリチウムの格納するサイトが生じるためだと考えられる。また、結晶粒界が多いことでリチウムの吸収・放出に伴い格子体積の膨張に起因するサイクルの劣化を抑制できることができると考えられる。

【0018】また、急冷凝固→熱処理というプロセスとは別に、メカニカルアロイング法を用いても均一、かつ単相であるような合金が得られることを見出した。メカニカルアロイングを長時間続けると組成金属の単相が均一に混ざりあった状態になり、しかもその粒径は非常に微細なものとなる。これに固相線-10℃以下の温度で熱処理を加えると蓄積された格子歪みが開放されながら合金元素が拡散を起すため、比較的時間の熱処理で均一な単相合金となる。この方法でも同上の単相化による高容量化・クーロン効率の向上が得られた。

【0019】かくして本発明によれば、単相合金を作製

することで、放電容量と1サイクル目のクーロン効率、サイクル特性とが向上したリチウムイオン2次電池用負極材料が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。まず、本発明の合金を上記のように限定した理由について記す。本発明にかかる合金は、化学式： $A B_x$ で記される化合物で、AサイトがMn、Co、Mo、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土類元素）から成る群から選ばれた少なくとも1種、BサイトがSiであるものを基本とする。つまり、上記硅化物のSiサイトはC、Ge、Sn、Pb、Al、Pの少なくとも1種で置換してもよい。

【0021】前述のように、上記硅化物はリチウムイオンを収納するサイトを持ち、充電時にリチウムイオンを吸収し、放電時にリチウムイオンを放出する反応が可逆的に起こる。負極材料として動作が可能な化合物である。

【0022】このとき、 $A B_x$ のX値は、 $1.7 \leq X \leq 2.3$ とする。X=2のとき、Mn以外は平衡状態図から見てCo、Mo、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、TaとSiの2元系合金ではラインコンパウンドであるため組成合金は固溶域を持たない。また、Cr、PrがAサイトを占めるときは1%未満の固溶域を AB_2 の組成の周辺で持つが、X=2のごく周辺でしか金属間化合物を生成しない。AサイトがMnのときはSi=1.75の周辺で固溶域を持つので2元系合金でも1.7以上で単相の金属間化合物を生成しうる。Ce、Ndも同様に固溶域が数%あるので広い組成範囲で単相の金属間化合物を生成しうる。つまり、Co、Mo、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、Cr、Prは2元系合金ではX=2以外では単相の金属間化合物にはならない。しかし、固溶域を持たない2元系合金でも第3元素を添加することにより固溶域を持ちA B 1.7 ~ A B 2.3 の範囲で単相にすることが可能になる。

【0023】また、例えばNiSi1.8の時などは熱処理後、NiSi₂とNiSiの混相になるが、前述のような急冷凝固を使用しない溶解・鋳造法（以下通常溶解法と略す）に比して AB_2 の割合が非常に大きくなり、実質上 AB_2 単相から構成され、AB相による容量の低下が最小限に押さえられる効果を有する。本発明にあつては、かかる場合も含めて「構成相が AB_2 単相である」と称するのである。

【0024】しかし、Xが1.7未満または2.3より大きいときは、単相化が不可能になり、リチウムイオン電池用の負極材料として利用したとき放電容量が小さくなる。この傾向はAサイトを占める元素がFe、Ni、Mn、C、Co、Cr、Nb、V、Cr、Wの単体、または上記元素からなる置換型固溶体であっても同様である。また、Bサイトを占める元素がSiまたはC、Ge、Sn、Pb、Al、PによるSiの置換型固溶体であってもこの傾向は同様であ

る。

【0025】これら元素がSiの置換型固溶体を成すとき、その組成比は特に限定しないが、BサイトのC、Ge、Sn、Pb、Al、Pの割合はこれらをMとすると、Si:M=1:0.2~1:0が好ましい。

【0026】本発明にかかるときのようなりチウムイオン2次電池用負極金属材料は、各合金構成元素の適当な供給源を溶解炉の中などで実質的に同時に溶解した後、融液状態から100℃/sec以上の冷却速度での急冷による凝固が可能な任意の方法により製造できる。

【0027】溶解は、不活性ガス中または真空中で、アーク溶解、プラズマ溶解、高周波誘導加熱、抵抗加熱といった適当な方法により行うことができる。このとき、溶湯は実質的に完全融液状態になっている必要がある。溶け残りが存在した場合、均一な合金が得られないだけでなく全体的に合金組成が求めるものにならない可能性が高い。

【0028】得られた融液の凝固はガスアトマイズ法、油アトマイズ法、水アトマイズ法、回転電極法、ダブル急冷法、単ロール急冷法、回転ドラム上への鋳込み、水冷などで急冷凝固の効果をもたらす鋳型への鋳込みなど100℃/sec以上の冷却速度を実現できる任意の方法で実施すればよい。

【0029】融液からの凝固時の冷却速度が100℃/sec未満の時、発現する生成相の結晶粒径が大きくなり、後の熱処理で均質化処理をするときに非常に長い時間が必要となり工業的に不利となる。

【0030】また、この凝固方法の差異により、凝固時の冷却速度が異なるのでより良い合金を鋳造のままの状態を得るには液相線近くで鋳込み、液相線を通する瞬間の速度を上げてやる必要がある。従って、冷却速度が大きいときには液相線温度の500℃程度上方の温度で鋳込んで十分な急冷効果が得られるが、凝固時の冷却速度が100℃/sec程度の時には液相線温度直上程度の温度で鋳込む必要がある。もちろん冷却速度が100℃/secで液相線温度+500℃の状態からの鋳造でも、通常溶解法よりは急冷効果を得られるので、熱処理による単相化が比較的容易になる。

【0031】冷却速度が最も大きいのはロール急冷法で 1×10^5 ℃/sec程度であるが、この時は液相線温度+500℃程度の温度で鋳造しても良く、アトマイズ法は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ ℃/secなので液相線温度+200℃以下程度が好ましい鋳造温度であり、水冷型への鋳造によるような100℃/secの冷却速度の場合は液相線温度+50℃以下程度が好ましい。

【0032】本発明に係るリチウムイオン2次電池用負極金属材料は、上記に示したように急冷凝固後は多相分離している。また急冷凝固するため、急冷による格子歪みが発生することがある。このため結晶格子が歪んだ状態になり、格子間でリチウムが収納されるサイトにも歪

みが存在することになり十分にリチウムが吸蔵できず所定の充電容量が得られないことがある。これらの理由により、単相化・格子歪み除去をするため熱処理を施す必要がある。この熱処理は不活性ガス中または真空中における熱処理を行うことができる。しかし、これらの熱処理は金属間化合物の固相線-10℃の温度以下で行う必要がある。この温度を越えると一旦、急冷を行った金属間化合物が溶解した後、徐冷されてしまうので急冷効果が得られなくなるだけでなくさらに多相分離をしてしまう可能性がある。

【0033】理論的には固相線温度未満の温度であれば急冷効果は維持できるが、熱処理炉の制御の精度から実質的に単相化には固相線-10℃以下の温度で行うのが良いと考えられる。当然、この温度は合金組成によって異なるが、これらはDTAなどの熱分析装置を用いて簡単に求めることができる。急冷凝固によって生じた格子歪みを開放するための温度は500℃以上が実用的な状態では必要であることを考えると、これらの熱処理温度の好ましい温度は500℃～固相線温度-10℃、より好ましくは、500℃～固相線温度-50℃である。また時間は長ければ長い程良いが、経済的な面から考えて好ましくは4～10時間である。

【0034】急冷凝固を利用する他に、メカニカルロイニングを利用する方法では、熱処理温度が低くて済むことがメリットとして存在する。メカニカルロイニングではボールミルなどの容器の中にステンレスボール、組成合金の粉末または構成元素の粉末を投入した後、容器を不活性ガスで満たす、または真空中に、容器を長時間回転させることにより均一、かつ結晶粒径の細かな化合物を製作することができる。これらの手法で得られた粉末は上記急冷凝固で得た合金と同じように格子歪みを持っている。しかもその歪みは前者と比べて非常に大きいものである。

【0035】従ってこれに熱処理を加えると蓄積された格子歪みが開放されながら合金元素が拡散を起こすため、比較的短時間の熱処理で均一な単相合金となる。熱処理温度は上記と同じように固相線-10℃以下が必要である。好ましくは上記と同じように500℃～固相線温度-10℃、より好ましくは500℃～固相線温度-50℃であり、時間は均質化のためには長ければ長いほど良いが、経済的な面から考えて3～6時間程度が好ましい。

【0036】本発明のリチウムイオン2次電池用負極金属材料からの負極の製造は、当該業者所周知の方法で行うことができる。例えば、本発明の金属間化合物を必要であれば不活性雰囲気中から粉砕して粉末化し、得られた粉末をPVDF、PMMA、PTFEなどのバインダーと混合し、NMP、DMFなどでバインダーを溶解した後、必要であればホモジナイザー、ガラスビーズなどを用いて十分に攪拌しペースト状とする。このペーストを圧延鋳箔、表面を電解した鋳箔などの支持体に塗布し、

乾燥した後、プレスを施すことにより負極を製造することができる。

【0037】混合するバインダーの重量比は負極の機械的強度や電極特性の観点から5〜10重量%程度が好ましい。また、支持体も特に銅箔に限定されるものではなく、銅、ステンレス、ニッケルなどの薄箔やネット状のシート、パンチングプレートなどのものでも良い。

【0038】このような負極の製造に際して、粉末の最大粒径は電極の厚みを支配することになる。電極の厚みは薄いほど良く、電池中に含まれる電池活物質の総面積を大きくすることができる。これより粉末は100 μm 以下であることが好ましい。また粉末が細かいと反応面積が増加しレート特性改善に寄与できるが、一方細かすぎると酸化などで粉末表面の性状が変化し、リチウムイオンが侵入しにくくなり従ってレート特性、充放電効率等に悪影響を及ぼす。従って、好ましい粉末の粒径は5〜100 μm 、より好ましくは10〜55 μm である。

【0039】本発明の金属間化合物はリチウムイオン2次電池用負極に使用されるものであり、そのリチウムイオン2次電池の形状などに特に制限はなく、巻き電池式、角形をはじめ、コイン型、シート型の電池でも構わず、基本構造として負極、正極、セパレータ、電解液、電解質を含むような構成の電池であれば問題なく使用できる。

【0040】ところで、本発明にかかる金属間化合物は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせ用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウムイオン2次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0041】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}(1)_{1-x}\text{M}(2)_x\text{O}_2$ （式中、 X は $0 \leq X \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し、Ba、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn、Sc、Yの少なくとも1種類からなる）、あるいは $\text{LiM}(1)_2\text{M}(2)_2\text{Y}_4\text{O}_4$ （式中、 Y は $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し、Ba、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn、Sc、Yの少なくとも1種類からなる）、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 、 etc. ）およびその化合物、ニオブ酸化物およびその化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、エポキシ樹脂化合物、あるいは活性炭、活性炭繊維等を用いることができる。

【0042】正極の作製も当業者に周知の方法で行うことができる。負極と同じくPVDF、PTFEなどのバインダーを使用するが、正極物質は導電性を持たないため、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性を持つものと混合、その後NMPなどの溶媒を投入してペースト状にする。それをドクターブレード法、口

ール成型法などによりアルミ箔などの電極活物質の支持体に接着し、プレスをすることで電極とすることができる。

【0043】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、フロビレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフロビレン、メチルアセテート、メチルホルムエート、1,2-ジメチルキシエタン、1,2-ジオキシエタン、 γ -ブチラクトアム、1,3-ジオキシソラン、4-メチル-1,3-ジオキシソラン、アニソール、N,N-ジホルムアミド、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、フロビオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、酢酸メチル、酪酸メチル、トリメチルオルトホルムエート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、チオフェン、ビリジンの等の芳香環を含む化合物等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0044】電解質としては従来より公知のものはいずれも使用することができる、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等のリチウム塩のうち一種または二種類以上の混合物を使用することができる。

【0045】一方、セパレータは上記の正極・負極の間に設置した絶縁体としての役割を果たす。その他、電解液の保持にも大きく寄与するので、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはその両者の混合布、ガラスフィルムなどの多孔体が使用される。また、固体電解質・ポリマー電解質などの使用も可能である。

【0046】

【実施例】次に、本発明の具体的な作用効果を実施例によって示す。以下、特に記さない限りは「%」は「重量%」を表す。まず、本発明に含まれる組成の合金と比較例として数種の合金の作製を行った。その合金の組成を表1および表2に示した。

【0047】試料作製はアトマイズ法を用いて合金を所定の成分に作製した後、得られた粉末を53〜15 μm にふるいを用いて分級した。試料を作製するに当たって、沸騰温度（完全溶解状態で保持する温度）は液相線温度+200℃で統一した。また、熱処理温度は固相線温度-50℃の温度に統一した。

【0048】次に、製法の影響を見るために、アトマイズ法の代表としてガスアトマイズ法、ローレル急冷法による試料調整として単ロール急冷法、回転電極法の3つの方法の他に比較例として通常溶解法を用いて試料作製を

行った。

【0049】ロール急冷法、回転電極法は得られた粉末もしくはリボン状インゴットを衝撃粉砕で粉砕を行った後、得られた粉末を53~15 μ mの粒度にふるいを用いて分級した。

【0050】比較例として行った通常溶解法は、Al-4%Cu合金を鑄造することで得られたインゴットのデンドライトの2次アーム間の距離を測り、30℃/secの冷却速度を持つと見積もることのできる鋳型を使用し、溶湯状態からこの鋳型に流し込むことによりインゴットを複製、上記インゴットと同様に粉砕分級を行った。各々の溶解方法において鋳湯温度、熱処理温度は表3に示すように行った。また、各々の液相線温度はFeSi_{1.7} = 1290℃、FeSi₂ = 1212℃、NiSi_{1.7} = 1055℃、NiSi₂ = 1135℃であった。また、熱処理の時間は10時間で統一した。

【0051】最後に、熱処理の影響を見るために上記と同様にガスアトマイズ法、ロール急冷法による試料調整は単一ロール急冷法、比較例として通常溶解法を用いて作製した各試料に対して熱処理温度を調整した。その結果を表4に示す。

【0052】また、メカニカルアロイング法で作製した粉末に対しても熱処理を行った。各々の固相線温度はFeSi_{1.7} = 982℃、FeSi₂ = 937℃、NiSi_{1.7}、NiSi₂ = 966℃であった。また、上記と同様に熱処理の時間は10時間で統一した。

【0053】生成相の同定を粉末X線回折を用いて行った結果について表5に示す。実際の製造プロセスにおいては、止むを得ない製造条件のバラツキにより、差し支えない程度でAB相等AB₂以外の相が析出することがある。本発明例では、AB₂相以外の化合物に由来するピークのうち、強度が最も高いものがAB₂相の化合物に由来するピークのうち強度が最も高いものの5%以内の値であれば、AB₂相単相として取り扱った。これによると、通常溶解法ではAB₂の組成でもAB相、AB₂相、B相が析出しており、多相分離が起こっていたのに対し、アトマイズ法、ロール急冷法、回転電極法で作製した各試料は熱処理を施すとAB₂の組成のもののみは相分離せず、しかし、熱処理温度が固相線温度-10℃超の温度の時に再析出が起こり多相合金になった。また、メカニカルアロイング法で作製したサンプルに対しても、熱処理で同じ効果が得られた。このような方法で、すべての合金は生成相を確認することができる。

【0054】以上の試験結果を表1~5に示す。これらの結果からも、確かに、化学式：AB_xで表される化合物で、AがMn、Co、Cr、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Ta、およびRe（希土類元素）から成る群から少なくとも1種選ばれた元素であり、BはSiを必須元素とし、これをC、Ge、Sn、Pb、Al、およびPから成る群から1種以上選ばれた元素で一部置換して構成されるもののうち、1.7 ≤ X ≤ 2.33であるような金属間化合物で、溶解

時に実質的に完全溶融状態にし、かつ平衡状態図における液相線温度から液相線温度+500℃の間の温度で溶解・保持し、次いで100℃/sec以上の冷却速度で凝固を行い、固相線以下の温度まで冷却した後、再び加熱し、固相線-10℃以下の温度で保持する熱処理を施したものは優れた性能を示すことが確認された。ここに、本例における特性評価の要領は以下の通りであった。

【0055】充放電試験・レート特性試験（充電・放電容量の調査）

前述のようにして調整したリチウムイオン2次電池用金属粉末にバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを10%添加し、N-メチルピロリドンを得られた金属間化合物粉末に対して10%添加することで前述のポリフッ化ビニリデンを溶解した。これを15分間ほど攪拌し、実質的に均一なスラリーを作製した。これを30 μ mの厚さを持つ電解銅箔にドクターブレード法で塗り付け、直径13mmの大きさにポンチを使用して打ち抜くことで負極電極を得た。

【0056】次に、上記電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた通称三極式セルを用いた。ルギン管と負極の距離は1mm以内とし、電流密度特性（レート特性）の測定時に影響がでないように考慮した。電解液はエチレンカーボネートとジメチルエタンの1：1混合溶媒を用い、支持電解質にはLiPF₆（リチウム六フッ化リン）を用い、電解液に対して1モル溶解した。測定は25℃で行い、グローブボックスのような雰囲気下で不活性雰囲気下で維持でき、その雰囲気下の露点が一70℃程度であるような条件で行った。

【0057】＜充電容量・放電容量測定＞上記の三極式セルを用い、リチウム二次電池用負極材料としての性能評価を行った。まず、1/10C充電で（10時間で満充電になるような条件）、参照極に対して作用極（負極）の電位が0Vになるまで充電を行い、同じ電流値で（1/10Cで）放電を1.5Vまで行った。このときの1サイクル目の充電容量、放電容量を初期容量値として評価した。この評価で得られた放電容量が850 mAh/cc以上を合格とした。

【0058】＜クーロン効率（充放電効率）試験＞上記の充電・放電容量で1サイクル目の値を用いて、クーロン効率を求めた。

クーロン効率 = (放電容量 / 充電容量) × 100 (%)
これよりクーロン効率90%以上を合格とした。

【0059】＜サイクル寿命試験＞1サイクル目の放電容量に対して10サイクル目の放電容量がどれだけ低下しているかで評価を行った。

サイクル寿命 = 10サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量 × 100 (%) が90%以上を合格とした。

【0060】

【表1-1】

合金組成	合金熔製法	構成相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン効率 (%)	レート特性 (%)	備考
FeSi1.7	アトマイズ	○	853	84	82	本発明例
FeSi2	"	○	808	82	91	"
FeSi2.3	"	○	851	90	93	"
FeSi1.6	"	×	843	83	92	比較例
FeSi2.4	"	×	840	90	74	"
NiSi1.7	"	○	861	94	83	本発明例
NiSi2	"	○	1612	93	83	"
NiSi2.3	"	○	853	90	94	"
NiSi1.6	"	×	840	93	82	比較例
NiSi2.4	"	×	848	90	81	"
MoSi1.7	"	○	856	83	82	本発明例
MoSi2	"	○	945	83	90	"
MoSi2.3	"	○	857	93	92	"
MoSi1.6	"	×	843	82	91	比較例
MoSi2.4	"	×	843	90	79	"
CoSi1.7	"	○	880	92	84	本発明例
CoSi2	"	○	1011	92	82	"
CoSi2.3	"	○	854	91	92	"
CoSi1.6	"	×	834	83	93	比較例
CoSi2.4	"	×	841	80	83	"
Wsi1.7	"	○	861	92	92	本発明例
Wsi2	"	○	1014	93	91	"
Wsi2.3	"	○	852	91	93	"
Wsi1.6	"	×	831	92	91	比較例
Wsi2.4	"	×	843	80	73	"
CrSi1.7	"	○	853	82	91	本発明例
CrSi2	"	○	985	92	94	"
CrSi2.3	"	○	860	93	90	"
CrSi1.6	"	×	840	92	92	比較例
CrSi2.4	"	×	851	90	80	"
NbSi1.7	"	○	853	93	92	本発明例
NbSi2	"	○	922	95	91	"
NbSi2.3	"	○	860	92	92	"
NbSi1.6	"	×	812	92	91	比較例
NbSi2.4	"	×	832	90	78	"
Vsi1.7	"	○	867	82	82	本発明例
Vsi2	"	○	936	91	94	"
Vsi2.3	"	○	889	92	92	"
Vsi1.6	"	×	831	92	82	比較例
Vsi2.4	"	×	842	90	81	"
Wsi1.7	"	○	862	94	92	本発明例
Wsi2	"	○	884	92	93	"
Wsi2.3	"	○	858	90	92	"
Wsi1.6	"	×	843	83	91	比較例
Wsi2.4	"	×	837	90	80	"
CuSi1.7	"	○	857	93	92	本発明例
CuSi2	"	○	942	92	92	"
CuSi2.3	"	○	856	92	91	"
CuSi1.6	"	×	831	90	83	比較例
CuSi2.4	"	×	850	81	81	"

○: AB₂ 単相生成, ×: A₃、B、AB₃ 各相生成

合成組成	合金溶製法	構成相 (AB ₂ 单相)	放電容量 (mAh/cc)	クーロン効率 (%)	レート特性 (%)	備 考
TiSi1.7	アトマイズ	○	872	94	92	本発明例
TiSi2	"	○	953	93	93	"
TiSi2.3	"	○	862	91	95	"
TiSi1.6	"	×	830	92	91	比較例
TiSi2.4	"	×	841	93	79	"
ZrSi1.7	"	○	862	91	91	本発明例
ZrSi2	"	○	930	92	92	"
ZrSi2.3	"	○	832	92	90	"
ZrSi1.6	"	×	840	93	93	比較例
ZrSi2.4	"	×	842	90	81	"
LaSi1.7	"	○	869	94	92	本発明例
LaSi2	"	○	923	93	94	"
LaSi2.3	"	○	890	94	94	"
LaSi1.6	"	×	843	92	93	比較例
LaSi2.4	"	×	826	91	83	"
CeSi1.7	"	○	861	92	93	本発明例
CeSi2	"	○	944	93	94	"
CeSi2.3	"	○	862	91	94	"
CeSi1.6	"	×	836	94	94	比較例
CeSi2.4	"	×	824	93	80	"
PrSi1.7	"	○	858	95	92	本発明例
PrSi2	"	○	903	92	93	"
PrSi2.3	"	○	854	93	94	"
PrSi1.6	"	×	846	92	91	比較例
PrSi2.4	"	×	830	91	86	"
TaSi1.7	"	○	870	92	93	本発明例
TaSi2	"	○	912	92	92	"
TaSi2.3	"	○	863	91	94	"
TaSi1.6	"	×	840	93	93	比較例
TaSi2.4	"	×	839	91	86	"

○ : AB₂ 单相生成, × : AB、B、AB₂ 各相生成

{0062}

【表2】

合成組成	合金溶製法	構成相 (AB, 単相)	放電容量 (mAh/cc)	1-60効率 (%)	9(98寿命 (%)	備 考
NiSi2	アトマイズ	○	1612	93	93	本発明例
Ni(Si0.8Cd.1)2	"	○	1618	93	92	"
Ni(Si0.8Cd.2)2	"	○	1593	94	91	"
Ni(Si0.75Cu.25)2	"	○	1543	93	93	"
Ni(Si0.9Ge0.1)2	"	○	1707	93	92	"
Ni(Si0.86e0.2)2	"	○	1693	94	91	"
Ni(Si0.75Ge0.25)2	"	○	1602	94	93	"
Ni(Si0.0Sn0.1)2	"	○	1728	96	92	"
Ni(Si0.3Sn0.2)2	"	○	1754	92	92	"
Ni(Si0.75Sn0.25)2	"	○	1596	93	93	"
Ni(Si0.8Pb0.1)2	"	○	1821	94	92	"
Ni(Si0.8Pb0.2)2	"	○	1580	94	92	"
Ni(Si0.75Pb0.25)2	"	○	1457	95	90	"
Ni(Si0.8Al0.1)2	"	○	1658	93	93	"
Ni(Si0.8Al0.2)2	"	○	1605	95	94	"
Ni(Si0.75Al0.25)2	"	○	1521	93	92	"
Ni(Si0.8P0.1)2	"	○	1679	92	92	"
Ni(Si0.8P0.2)2	"	○	1544	94	93	"
Ni(Si0.75P0.25)2	"	○	1409	93	91	"

○: AB: 単相生成、×: AB、B、AB: 各相生成

【0063】

【表3】

合成組成	合金溶製法	溶湯温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	構成相 (AB ₂ 参照)	放電容量 (mAh/cc)	7-8V 効率 (%)	100h 寿命 (%)	備考
FeSi1.7	アトマイズ	1790	880	○	850	92	90	本
		1790	880	○	853	94	92	本
		1800	880	○	852	94	92	本
		1800*	880	×	810	89	88	比
液相線温度	ロール急冷法	1790	880	○	871	91	90	本
		1490	880	○	871	94	91	本
		1390	880	○	872	93	93	本
		1800*	880	×	850	88	87	比
1200℃	回転電極法	1790	880	○	851	93	90	本
		1490	880	○	853	93	92	本
		1390	880	○	852	93	92	本
		1800*	880	×	834	88	88	比
	通常溶製法*	1490	880	×	816	85	73	比
FeSi2	アトマイズ	1712	887	○	893	93	91	本
		1412	887	○	898	92	91	本
		1312	887	○	901	92	92	本
		1720*	887	×	851	89	88	比
液相線温度	ロール急冷法	1712	887	○	953	95	90	本
		1412	887	○	951	96	93	本
		1312	887	○	952	94	93	本
		1720*	887	×	921	88	88	比
1212℃	回転電極法	1712	887	○	884	92	90	本
		1412	887	○	886	93	91	本
		1312	887	○	883	94	91	本
		1720*	887	×	861	89	88	比
	通常溶製法*	1412	887	×	812	86	72	比
NiSi1.7	アトマイズ	1555	916	○	883	93	91	本
		1255	916	○	861	94	93	本
		1155	916	○	860	94	92	本
		1585*	916	×	841	89	88	比
液相線温度	ロール急冷法	1555	916	○	879	92	91	本
		1255	916	○	872	92	93	本
		1155	916	○	878	94	91	本
		1585*	916	×	854	88	88	比
1055℃	回転電極法	1555	916	○	858	92	90	本
		1255	916	○	858	91	93	本
		1155	916	○	854	93	92	本
		1585*	916	×	843	88	89	比
	通常溶製法*	1255	916	×	796	83	78	比
NiSi2	アトマイズ	1635	916	○	1613	93	90	本
		1335	916	○	1612	93	93	本
		1235	916	○	1601	92	91	本
		1640*	916	×	1600	87	89	比
液相線温度	ロール急冷法	1635	916	○	1652	95	90	本
		1335	916	○	1650	96	92	本
		1235	916	○	1652	95	90	本
		1640*	916	×	1631	88	88	比
1135℃	回転電極法	1635	916	○	1588	92	90	本
		1335	916	○	1601	93	92	本
		1235	916	○	1604	92	93	本
		1640*	916	×	1553	89	89	比
	通常溶製法*	1335	916	×	1554	85	81	比

* : 本発明の範囲外、 本 : 本発明例、 比 : 比較例
○ : AB₂ 単相生成、 × : AB、 B、 AB₂ 各相生成

合成極限	凝固方法	凝固温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	構成相 (AB ₂ 単相)	放電容量 (mAh/gc)	クロウ 効率 (%)	1118 寿命 (h)	備考	
FeSi1.7	アトマイズ	1480	872	○	853	93	92	本	
			880	○	853	94	92	本	
			500	○	851	94	91	本	
			975†	×	832	89	83	本	
固相線 温度	ロール急冷法	"	872	○	872	94	91	本	
			830	○	871	94	91	本	
			500	○	870	93	92	本	
			975†	×	843	88	87	本	
882℃	回転電極法	"	872	○	852	93	90	本	
			930	○	853	93	92	本	
			500	○	849	94	92	本	
			975†	×	843	89	86	本	
		{JIS:8870(フ)}		—	872	○	850	93	本
		{ " }		—	975†	×	841	90	本
FeSi2	アトマイズ	1412	927	○	892	93	92	本	
			887	○	858	92	91	本	
			500	○	857	92	93	本	
			940†	×	872	88	84	本	
固相線 温度	ロール急冷法	"	927	○	953	95	93	本	
			887	○	951	95	93	本	
			500	○	951	95	92	本	
			940†	×	934	90	87	本	
937℃	回転電極法	"	927	○	889	92	93	本	
			887	○	886	93	91	本	
			500	○	889	93	93	本	
			940†	×	853	90	85	本	
		{JIS:8870(フ)}		—	927	○	896	92	本
		{ " }		—	940†	×	892	88	本
NiSi1.7	アトマイズ	1255	958	○	853	93	92	本	
			915	○	881	94	93	本	
			500	○	882	94	94	本	
			967†	×	840	88	87	本	
固相線 温度	ロール急冷法	"	956	○	873	92	92	本	
			916	○	872	92	93	本	
			500	○	870	92	91	本	
			967†	×	845	89	83	本	
966℃	回転電極法	"	956	○	856	93	93	本	
			916	○	858	91	93	本	
			500	○	859	92	92	本	
			967†	×	876	88	84	本	
		{JIS:8870(フ)}		—	956	○	863	93	本
		{ " }		—	967†	×	841	90	本
NiSi2	アトマイズ	1335	955	○	1610	92	92	本	
			918	○	1612	93	93	本	
			500	○	1314	92	92	本	
			967†	×	1587	87	84	本	
固相線 温度	ロール急冷法	"	956	○	1652	96	91	本	
			916	○	1650	96	92	本	
			500	○	1650	95	92	本	
			967†	×	1628	90	83	本	
968℃	回転電極法	"	956	○	1609	92	93	本	
			916	○	1601	93	92	本	
			500	○	1593	92	93	本	
			967†	×	1572	89	85	本	
		{JIS:8870(フ)}		—	956	○	1609	93	本
		{ " }		—	967†	×	1572	89	本

† : 本発明の範囲外、 本 : 本発明例、 比 : 比較例
○ : AB₂ 単相生成、 × : AB、 B、 AB₂ 各相生成

合成経路	結 晶 方 法	昇温温度 (°C)	熱処理 温度 (°C)	X線回折による生成相同定		
				A B	A B 2	B
FeS ₁₂	アトマイズ	1712	887	×	○	×
		1412	887	×	○	×
		1312	887	×	○	×
		1720*	887	○	○	○
	ロール急冷法	1712	887	×	○	×
		1412	887	×	○	×
		1312	887	×	○	×
		1720*	887	○	○	○
	回転電極法	1712	887	×	○	×
		1412	887	×	○	×
		1312	887	×	○	×
		1720*	887	○	○	○
	通常溶解法*	1412	887	○	○	○
NiS ₁₂	アトマイズ	1635	916	×	○	×
		1335	916	×	○	×
		1235	916	×	○	×
		1640*	916	○	○	○
	ロール急冷法	1635	916	×	○	×
		1335	916	×	○	×
		1235	916	×	○	×
		1640*	916	○	○	○
	回転電極法	1635	916	×	○	×
		1335	916	×	○	×
		1235	916	×	○	×
		1640*	916	○	○	○
	通常溶解法*	1335	916	○	○	○
FeS ₁₂	アトマイズ	1412	927	×	○	×
		887	927	×	○	×
		500	927	×	○	×
		940*	927	○	○	○
	ロール急冷法	887	927	×	○	×
		887	927	×	○	×
		500	927	×	○	×
		940*	927	○	○	○
	回転電極法	887	927	×	○	×
		887	927	×	○	×
		500	927	×	○	×
		940*	927	○	○	○
	(10-867H(2)) (H)	—	927	×	○	×
	(H)	—	940*	○	○	○
NiS ₁₂	アトマイズ	1335	956	×	○	×
		887	956	×	○	×
		500	956	×	○	×
		967*	956	○	○	○
	ロール急冷法	887	956	×	○	×
		887	956	×	○	×
		500	956	×	○	×
		967*	956	○	○	○
	回転電極法	887	956	×	○	×
		887	956	×	○	×
		500	956	×	○	×
		967*	956	○	○	○
	(10-867H(2)) (H)	—	956	×	○	×
	(H)	—	967*	○	○	○

○：生成相あり、×：生成相なし、*：本発明の範囲外

【0066】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のリチウムイオン2次電池用金属材料を用いれば、放電容量・クーロン効率の性能が維持でき、さらにサイクル

寿命に優れているリチウムイオン2次電池を得ることができ、従って、Ni-水素電池、Ni-Cd電池の長所を持ち合わせたリチウムイオン2次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿佐部 和孝

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友
金属工業株式会社内

(56)参考文献 特開 平9-63651 (J P, A)
特開 平5-159780 (J P, A)
特開 平7-240201 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, D B名)

H01M 4/36 - 4/62

H01M 4/02 - 4/04

H01M 10/40